

## **Efeito da aplicação de pressão externa unidireccional nas propriedades estruturais de materiais Si-MCM-41 e Ti-MCM-41 preparados à temperatura ambiente**

C. Galacho, M.M.L. Ribeiro Carrott, P.J.M. Carrott  
*Centro de Química e Departamento de Química da Universidade de Évora,  
Rua Romão Ramalho n.º 59 7000-671, Évora, Portugal  
manrc@uevora.pt*

### **Resumo**

Na presente comunicação apresenta-se um estudo referente à estabilidade mecânica de materiais Ti-MCM-41 preparados, por substituição isomórfica durante a síntese, segundo um processo realizado à temperatura e pressão ambiente, tendo sido avaliado o efeito do aumento progressivo de uma pressão externa unidireccional nas propriedades estruturais dos referidos materiais. A título comparativo são também estudadas amostras constituídas unicamente por sílica.

### **Introdução**

Em 1989 cientistas de investigação do *Mobil's Strategic Research Center* em Paulsboro prepararam a primeira família de silicatos e aluminossilicatos mesoporosos designada de forma genérica por M41S [1]. Pouco tempo depois, em 1992, a publicação da síntese, caracterização e possíveis mecanismos de formação dos referidos materiais [2,3], suscitou um enorme interesse de diferentes áreas da comunidade científica internacional e conduziu à abertura de um novo campo de investigação centrado em todos os aspectos conceptíveis da sua natureza, procedimentos de síntese, mecanismos de formação, caracterização, inserção de heteroátomos, adsorção e propriedades catalíticas. De todos os materiais mesoporosos, o primeiro elemento da família M41S, o MCM-41, é o mais estudado. Tal facto é devido, principalmente, à sua simplicidade estrutural e facilidade de preparação. Adicionalmente, apresenta propriedades notáveis, que incluem, elevados volumes de poros ( $>0.6 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ) e áreas superficiais ( $700\text{-}1500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), poros cilíndricos e uniformes, distribuição de tamanho de poros estreita, possibilidade de dimensionar a largura dos poros, elevada quantidade de grupos silanol internos, elevada reactividade superficial e facilidade de modificação das propriedades superficiais [4]. No entanto, a potencial aplicação industrial e tecnológica destes materiais como catalisadores, suportes de catalisadores e adsorventes pressupõe que exibam estabilidade estrutural, designadamente, estabilidade térmica, hidrotérmica e mecânica.

### **Materiais e métodos**

As amostras de Ti-MCM-41 com diferentes teores de titânio (Si/Ti=100, 50 e 10) foram sintetizadas à temperatura e pressão ambiente a partir de  $\text{Si}(\text{OEt})_4$  e de  $\text{Ti}(\text{OEt})_4$  em solução de 2-PrOH, respectivamente, como fontes de Si e Ti, usando o C18TMABr como agente estruturante e a amónia como catalisador, de acordo com o procedimento descrito em [5-8]. A amostra de Si-MCM-41 foi preparada seguindo o procedimento

reportado por Grün *et al.* [9]. A caracterização estrutural foi efectuada por difracção de raios X (Bruker AXS-D8 Advance) e por adsorção de azoto a 77K (aparelho de adsorção volumétrico da CE Instruments-Sorptomatic 1990). Os estudos de estabilidade mecânica foram efectuados por compressão de amostra calcinada contida entre discos de aço de 13mm (prensa hidráulica Specac) conforme o descrito em [8]. A avaliação da estrutura porosa das amostras comprimidas foi inferida por difracção de raios X e, para valores de pressão seleccionados (74, 222 e 518MPa), por adsorção de azoto a 77K.

## Resultados e discussão

As amostras estudadas apresentaram difractogramas de raios X e isotérmicas de adsorção de azoto a 77K característicos dos materiais do tipo MCM-41. Em todos os DRX obtidos entre  $1^\circ < 2\theta < 9^\circ$  foram observados 3 ou 4 picos de difracção indexados a uma única célula hexagonal e indicativos de uma elevada regularidade do sistema mesoporoso. Obtiveram-se isotérmicas de adsorção de azoto a 77K completamente reversíveis e exibindo um degrau vertical confinado a uma gama estreita de valores de  $p/p^\circ$  indicativo do preenchimento de mesoporos tubulares cilíndricos de dimensão uniforme. As amostras contendo baixo teor de titânio, TiEp18-100 e TiEp18-50, apresentaram valores elevados de  $A_s$  e  $V_p$ , e valores baixos de  $A_{ext}$ , sendo estes similares aos da amostra Si18. Para a razão molar Si/Ti=10 verificou-se uma diminuição dos valores de  $A_s$  e  $V_p$  e um aumento de  $A_{ext}$ . Por outro lado, os valores de largura de poro mantiveram-se praticamente constantes e independentes da razão Si/Ti. A informação estrutural detalhada das referidas amostras encontra-se descrita em [8].

Nas Fig. 1 e 2 apresentam-se, respectivamente, os DRX e as isotérmicas de adsorção de azoto a 77K obtidos para a amostra TiEp18-50 e para amostra constituída unicamente por sílica, Si18, não submetidas e submetidas a diferentes valores de pressão externa unidireccional. A análise geral dos DRX apresentados demonstra inequivocamente que o principal efeito do aumento progressivo de  $p$  é a diminuição gradual de  $I_{100}$  enquanto que os valores de parâmetro de célula unitária,  $a_o$ , se mantêm praticamente inalterados. Apesar da considerável diminuição de  $I_{100}$ , observa-se estrutura hexagonal mesoporosa, característica deste tipo de materiais, pelo menos até valores de pressão externa unidireccional de 518MPa. A aplicação de  $p \geq 814$ MPa conduz essencialmente à destruição do sistema poroso. O estudo pormenorizado do efeito do aumento da pressão na evolução da regularidade estrutural destes materiais por DRX encontra-se descrito em [8]. Refira-se, ainda, que no mesmo estudo foram obtidos resultados similares em outras amostras de Ti-MCM-41, independentemente do agente estruturante utilizado na sua preparação e do teor de titânio incorporado. A análise geral das isotérmicas de adsorção de  $N_2$  a 77K, evidencia que a quantidade total de azoto adsorvido e que a verticalidade do degrau característico do preenchimento de mesoporos cilíndricos diminuem em função do acréscimo gradual dos valores de pressão externa unidireccional. Estes aspectos sugerem uma diminuição dos valores de  $A_s$  e  $V_p$  assim como um aumento da gama de distribuição da dimensão dos poros sem, no entanto, se verificar o desaparecimento integral da estrutura característica dos materiais do tipo MCM-41 até valores de  $p \leq 518$  MPa. Atendendo à Fig.3, a qual ilustra variação relativa dos referidos parâmetros em função do aumento de  $p$ , é possível constatar, à excepção do menor valor de pressão aplicado, uma redução similar para todas amostras em estudo quando comprimidas de forma análoga. Tal facto é consistente com os resultados obtidos por difracção de raios X, apresentados em [8], e relativos à evolução de  $I_{100}$ , em função do aumento de  $p$ . A maior dispersão dos valores de  $I_{100}/I_{100(0MPa)}$  observada para as amostras em estudo quando submetidas ao mesmo valor de  $p$ , face aos valores de

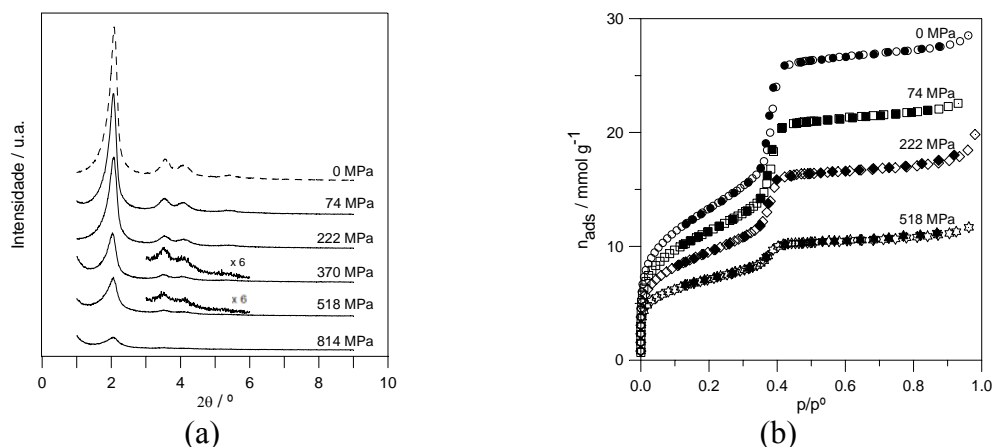


Figura 1 – (a) Difractogramas de raios X e (b) Isotérmicas de adsorção de azoto a 77K da amostra TiEp18-50 não submetida e submetida a diferentes valores de pressão.

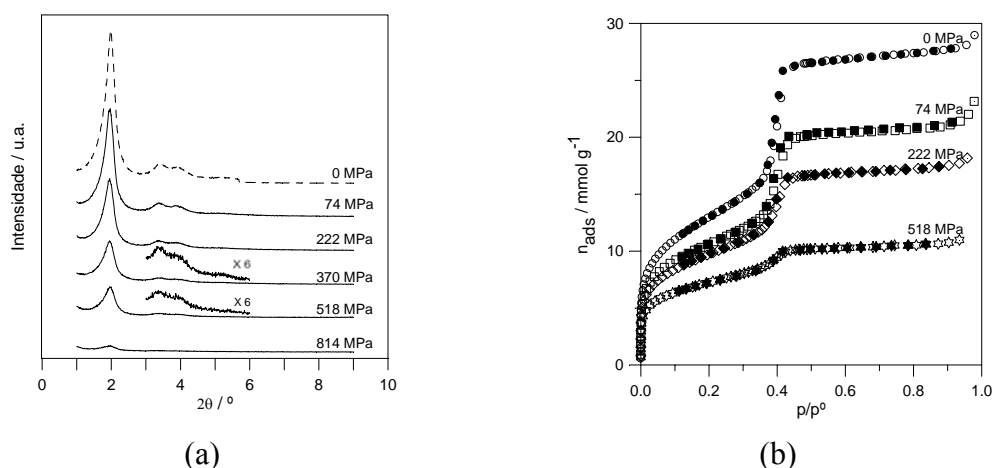


Figura 2 – (a) Difractogramas de raios X e (b) Isotérmicas de adsorção de azoto a 77K da amostra Si18 não submetida e submetida a diferentes valores de pressão.

$V_p/V_{p(0MPa)}$ , pode ser explicada pela deformação parcial do sistema mesoporoso o que implica, obviamente, uma diminuição significativa da sua regularidade estrutural. Saliente-se o facto da amostra Si18 apresentar uma estabilidade mecânica similar à das amostras substituídas com titânio, enquanto que em estudos anteriores se verificou que os materiais Ti-MCM-41 apresentam uma maior estabilidade em relação à exposição prolongada ao vapor de água a 298K [6] assim como maior estabilidade térmica [7] comparativamente a amostras constituídas apenas por sílica. É ainda de realçar a elevada estabilidade mecânica dos materiais em estudo comparativamente a outros da literatura. Tal é provavelmente devido ao processo de calcinação a que estes materiais são submetidos (15h no total), mais longo que os usualmente efectuados, e ainda ao facto dos ensaios de estabilidade mecânica terem sido realizados em amostras recém calcinadas o que implica que apresentem uma quantidade reduzida e similar de água adsorvida. Estudos efectuados em sílicas mesoporosas do tipo MCM-41 e MCM-48 [10,11] demonstraram que a existência de água adsorvida conduziu a uma menor estabilidade mecânica devido à hidrólise das ligações Si-O-Si. É então possível que, para as amostras em estudo, este processo seja atenuado devido à diminuta quantidade de água adsorvida o que proporciona elevada e análoga estabilidade mecânica.

Com o presente trabalho demonstrou-se que a estrutura mesoporosa ordenada característica dos materiais do tipo MCM-41 é observada, pelo menos, até valores de

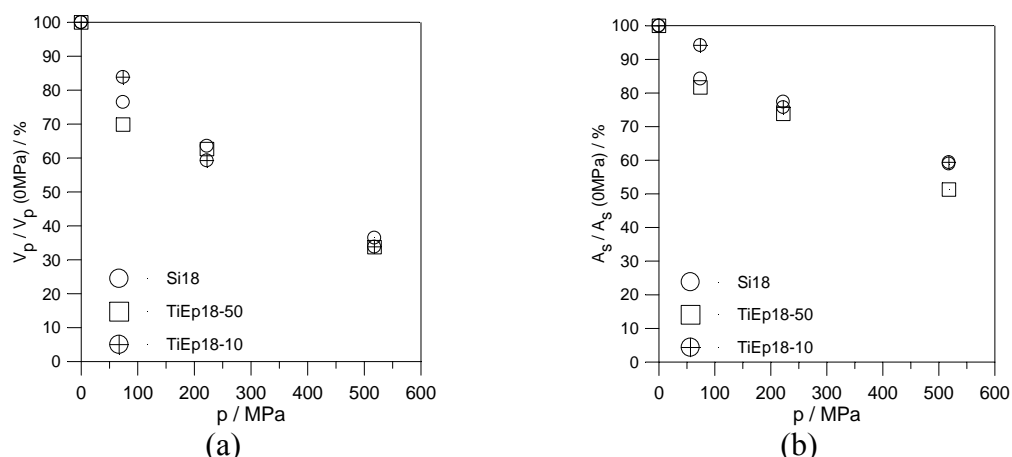


Figura 3 – Evolução do (a) volume poroso e (b) da área específica superficial total, relativamente as amostras não comprimidas, em função do aumento de pressão aplicada.

pressão externa unidireccional de 518MPa e que o colapso total é verificado, aproximadamente, para valores de 814MPa em amostras recém calcinadas constituídas unicamente por sílica e substituídas com titânio. Adicionalmente verificou-se que a estabilidade mecânica é praticamente independente da introdução de Ti na matriz de sílica assim como da razão molar de síntese Si/Ti. Pode, ainda, concluir-se que a síntese à temperatura e pressão ambiente é um método válido, simples e rápido, que conduz à obtenção de titanossilicatos com estrutura mesoporosa ordenada e considerável resistência mecânica.

### Agradecimentos

Agradece-se à Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT) e FEDER o financiamento concedido no âmbito do projecto POCTI/CTM/45859/2002.

### Referências

- [1] Catalysis research: Small agents yield big results, *Mobil World*, April (1999) 8.
- [2] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck: *Nature* 359 (1992) 710.
- [3] J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmidt, C.T.-W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.C. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 10834.
- [4] A. Tagushi, F. Schüth, *Micropor. Mesopor. Mater.* 77 (2005) 1.
- [5] T.N. Silva, J.M. Lopes, F.R. Ribeiro, M.R. Carrott, P.C. Galacho, M.J. Sousa, P. Carrott, *React. Kinetic. Catal. Lett.* 77 (2002) 83.
- [6] M.M.L. Ribeiro Carrott, C. Galacho, F.L. Conceição, P.J.M. Carrott, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 160 (2006) 567.
- [7] C. Galacho, M.M.L. Ribeiro Carrott e P.J.M. Carrott, *Micropor. Mesopor. Mater.* 100 (2007) 312.
- [8] C. Galacho, M.M.L. Ribeiro Carrott e P.J.M. Carrott: *Micropor. Mesopor. Mater.* (2007), doi:10.1016/j.micromeso.2007.04.10.
- [9] M. Grün, K.K. Unger, A. Matsumoto, K. Tsutsumi, *Micropor. Mesopor. Mater.* 27 (1999) 207.
- [10] T. Tatsumi, K.A. Koyano, Y. Tanaka, S. Nakata, *Chem. Lett.* 26 (1997) 469.
- [11] T. Tatsumi, K.A. Koyano, Y. Tanaka, S. Nakata, *J. Porous Mater.* 6 (1999) 13.